

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 031 343 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

30.08.2000 Bulletin 2000/35

(51) Int Cl.7: **A61K 7/135**

(21) Numéro de dépôt: **00400149.1**

(22) Date de dépôt: **20.01.2000**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **29.01.1999 FR 9901055**

(71) Demandeur: **L'OREAL**

75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- **Legrand, Frédéric**
92100 Boulogne-Billancourt (FR)
- **Millequant, Jean**
94100 Saint-Maur (FR)

(74) Mandataire: **Casalonga, Axel**

BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE
Morassistrasse 8
80469 München (DE)

(54) **Composition aqueuse de décoloration de fibres kératiniques prête à l'emploi comprenant l'association d'un solvant hydrosoluble et d'un polymère amphiphile non ionique ou anionique comportant au moins une chaîne grasse**

(57) La présente invention concerne des compositions aqueuses prêtes à l'emploi pour la décoloration de fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines, comprenant dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un agent alcalin, au moins un

sel peroxygéné et du peroxyde d'hydrogène, ainsi qu'en outre au moins un solvant hydrosoluble et au moins un polymère amphiphile non ionique et/ou anionique comportant au moins une chaîne grasse, et un procédé de décoloration des cheveux utilisant ces compositions aqueuses.

EP 1 031 343 A1

Description

[0001] La présente invention concerne des compositions aqueuses prêtes à l'emploi pour la décoloration de fibres kératiniques comprenant l'association d'au moins un solvant hydrosoluble et d'au moins un polymère amphiphile non ionique et /ou anionique comportant au moins une chaîne grasse, un procédé de décoloration de fibres kératiniques utilisant ces compositions, ainsi qu'un kit d'emballage contenant une telle composition.

[0002] Pour décolorer les cheveux, on peut utiliser des compositions aqueuses résultant du mélange, au moment de l'emploi, d'une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène, d'une composition aqueuse contenant un agent alcalin et au moins un solvant hydrosoluble et d'une poudre contenant un réactif peroxygéné tel que les persulfates, perborates ou percarbonates d'ammonium ou de métaux alcalins.

[0003] Dans le domaine de la décoloration capillaire, on recherche généralement des compositions décolorantes suffisamment épaisses pour permettre une application précise sur certaines zones de la chevelure, et qui ne risquent pas de couler sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de décolorer.

[0004] L'effet épaississant ou gélifiant est classiquement obtenu avec des épaississants traditionnels tels que les dérivés de cellulose, les dérivés d'amidon, les alginates, les silices épaississantes ou des mélanges de tensioactifs judicieusement choisis.

[0005] Lorsqu'on utilise ces épaississants traditionnels, on constate cependant une importante diminution de la viscosité de la composition décolorante finale au cours du temps.

[0006] Il existe donc un besoin d'un système épaississant capable d'assurer le maintien d'une viscosité élevée pendant la durée nécessaire pour obtenir la décoloration souhaitée, généralement comprise entre dix minutes et une heure.

[0007] La demanderesse a fait la découverte surprenante qu'il était possible d'améliorer considérablement le maintien de la viscosité au cours du temps des compositions de décoloration décrites ci-dessus, en associant au système initial, un polymère amphiphile non ionique et/ou anionique comportant au moins une chaîne grasse.

[0008] On a également constaté qu'un tel système épaississant permettait des dilutions, avec des compositions aqueuses de peroxyde d'hydrogène, nettement plus importantes que les systèmes épaississants connus.

[0009] La présente invention a par conséquent pour objet une composition aqueuse prête à l'emploi de décoloration de fibres kératiniques, en particulier humaines, comprenant, dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un agent alcalin, au moins un solvant hydrosoluble, du peroxyde d'hydrogène, au moins un sel peroxygéné, et en outre au moins un polymère amphiphile non ionique et/ou anionique comportant au moins une chaîne grasse.

[0010] Elle a en outre pour objet un procédé de décoloration des fibres kératiniques utilisant la composition de décoloration aqueuse décrite ci-dessus, ainsi qu'un kit d'emballage contenant une telle composition.

[0011] D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivront.

[0012] Les polymères amphiphiles non ioniques comportant au moins une chaîne grasse utilisables selon la présente invention englobent par exemple :

- les celluloses ou hydroxyalkylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse telle qu'un groupe alkyle, arylalkyle ou alkylaryle contenant un groupe alkyle de préférence en C_{8-22} comme les produits NATROSOL PLUS GRADE 330 CS de la société AQUALON, BERMOCOLL EHM 100 de la société BEROL NOBEL, ou POLYSURF 67 de la société HERCULES, ou modifiées par des groupes alkylphénol polyalcoylés comme le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 de la société AMERCHOL;
- les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse en C_{8-22} comme les produits ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C_{22}) de la société LAMBERTI, MIRACARE XC95-3 (chaîne alkyle en C_{14}) et RE205-1 (chaîne alkyle en C_{20}) de la société RHONE POULENC;
- les polyuréthanes comportant au moins une chaîne grasse de type alkyle ou alcényle en C_{8-30} comme le SERAD FX 1100 de la société SERVO DELBEN ;
- le copolymère SMDI (Saturated Methylene Diphenyl Diisocyanate) polyéthylèneglycol(s) avec terminaison décyle ;
- le copolymère SMDI Saturated Methylene Diphenyl Diisocyanate)polyéthylèneglycol(s) avec terminaison alkyle (méthyle/ C_{18}), associé à une matrice maltodextrine ;

le diuréthane HMDI (Hexa Methylene Di Isocyanate) d'alcools E10-C18 oxyéthylénés (66 OE) et oxypropylénés (14 OP) commercialisé sous l'appellation ELFACOS T 212 par la société AKZO ;

- les copolymères de vinylpyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse comme les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (poly(vinylpyrrolidone/hexadécène)), ANTARON V220 ou GANEX V220 (poly(vinylpyrrolidone/eicosène)) de la société I.S.P. ;
- les copolymères de (méth)acrylates d'alkyle en C_{1-6} et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse;
- les copolymères de (méth)acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne

grasse, par exemple un poly(méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle).

[0013] On préfère en particulier les polyuréthanes comportant au moins une chaîne grasse de type alkyle en C₁₀₋₂₀ et les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne alkyle en C₈₋₂₂.

[0014] Les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins une chaîne grasse utilisés selon la présente invention sont des copolymères, réticulés ou non réticulés, comprenant

- des motifs *hydrophiles* dérivés d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une fonction d'acide carboxylique libre, et
- des motifs *hydrophobes* dérivés d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe, et éventuellement
- des motifs de réticulation dérivés d'un ou de plusieurs monomères poly-insaturés.

[0015] Le ou les monomères à insaturation éthylénique portant une fonction d'acide carboxylique sont choisis parmi l'acide éthacrylique, l'acide méthacrylique et l'acide acrylique, de préférence parmi l'acide méthacrylique, l'acide acrylique et des mélanges de ceux-ci.

[0016] Le ou les monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe peuvent être (i) des esters d'acides carboxyliques insaturés et d'alcools gras, ou (ii) des éthers d'allyle et d'alcools gras.

[0017] (i) Les esters d'acides carboxyliques insaturés et d'alcools gras sont choisis par exemple parmi les éthacrylates, méthacrylates et/ou acrylates d'alkyle en C₁₀₋₃₀, de préférence en C₁₂₋₂₂.

[0018] Ils englobent par exemple l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle ainsi que les méthacrylates correspondants, à savoir le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle et le méthacrylate de dodécyle.

[0019] (ii) Les éthers allyliques d'alcools gras formant les motifs hydrophobes des polymères amphiphiles anioniques de la présente invention correspondent à la formule



dans laquelle

R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

B représente un groupe éthylèneoxy,

n est un nombre entier valant entre 0 et 100,

R représente un groupe hydrocarboné choisi parmi les restes alkyle, arylalkyle, aryle, alkylaryle ou cycloalkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 10 à 24 atomes de carbone, et plus particulièrement de 12 à 18 atomes de carbone.

[0020] Un motif de formule (I) préféré selon la présente invention est un motif dans lequel R' désigne un atome d'hydrogène, n est égal à 10 et R représente un radical stéaryle (C₁₈).

[0021] Ledit monomère réticulant est un composé comportant au moins deux doubles liaisons polymérisables non conjuguées l'une avec l'autre. On peut citer à titre d'exemple le phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyle, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, le méthylène-bis-acrylamide, le polyallylsucrose ou le polyallylpentaérythritol.

[0022] Des polymères amphiphiles anioniques du type décrit ci-dessus sont décrits par exemple dans les brevets US-3 915 921 et US-4 509 949 (copolymères d'acide (éth/méth)acrylique et de (éth/méth)acrylates d'alkyle en C₁₀₋₃₀), ou dans le brevet EP-0 216 479 B2 (copolymères d'acide (éth/méth)acrylique et d'éthers allyliques d'alcools gras).

[0023] On peut citer à titre d'exemples de polymères préférés :

- les polymères réticulés d'acide acrylique et d'acrylate d'alkyle en C₁₀₋₃₀, tels que les polymères commercialisés sous les dénominations PEMULEN TR1, PEMULEN TR2 et CARBOPOL 1382 par la société GOODRICH,
- le polymère réticulé d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C₁₀₋₃₀, tel que le CARBOPOL ETD 2020 commercialisé par la société GOODRICH,
- le terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyéthyléné (55/35/10) ;
- le terpolymère acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de béhényle oxyéthyléné (25 OE), et
- le terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/stéareth-10 allyléther réticulé.

[0024] Ces polymères amphiphiles non ioniques et / ou anioniques comportant au moins une chaîne grasse sont

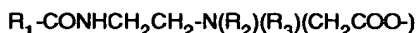
(ii) Tensio-actif(s) non ionique(s) :

[0041] Les agents tensio-actifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C_{10} - C_{14}) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensio-actif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

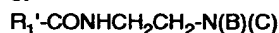
[0042] Les agents tensio-actifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C_8 - C_{20}) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C_8 - C_{20}) amidoalkyl (C_1 - C_6) bétaines ou les alkyl (C_8 - C_{20}) amidoalkyl (C_1 - C_6) sulfobétaines.

[0043] Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R_2 désigne un radical alkyle d'un acide R_1 -COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R_3 désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R_3 un groupement carboxyméthyle ;

et



dans laquelle :

B représente $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$,

C représente $-(\text{CH}_2)_z\text{-Y}'$, avec $z = 1$ ou 2 ,

X' désigne le groupement $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ ou un atome d'hydrogène

Y' désigne $-\text{COOH}$ ou le radical $-\text{CH}_2\text{-CHOH-SO}_3\text{H}$

R_1' désigne un radical alkyle d'un acide R -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C_7 , C_9 , C_{11} ou C_{13} , un radical alkyle en C_{17} et sa forme iso, un radical C_{17} insaturé.

[0044] Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Coco-ampho-diacetate, Disodium Lauroampho-diacetate, Disodium Capryl-ampho-diacetate, Disodium Capryloampho-diacetate, Disodium Coco-amphodipropionate, Disodium Lauroampho-dipropionate, Disodium Caprylampho-dipropionate, Disodium Capryloampho-dipropionate, Lauroampho-dipropionic acid, Coco-ampho-dipropionic acid.

(iv) Tensio-actifs cationiques :

[0045] Parmi les tensio-actifs cationiques on peut citer en particulier : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium ; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

[0046] Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent représenter de 0,01 à 40% et de préférence de 0,1 à 30 % du poids total de la composition.

utilisés à raison de 0,01 à 10 % en poids, de préférence à raison de 0,1 à 5 % en poids par rapport à la composition décolorante aqueuse.

[0025] Comme indiqué ci-dessus, la composition décolorante aqueuse contient également au moins un agent alcalin, au moins un sel peroxygéné, au moins un solvant hydrosoluble et du peroxyde d'hydrogène.

5 [0026] Ledit agent alcalin est choisi parmi l'ammoniaque et les amines organiques telles que la mono-, di- ou triéthanolamine, le 2-amino-2-méthyl-1-propanol, le diaminopropane, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées.

[0027] Les sels peroxygénés sont choisis parmi les persulfates, les percarbonates et les perborates d'ammonium ou de métaux alcalins.

10 [0028] On utilise de préférence les persulfates et parmi ceux-ci principalement les persulfates de sodium et de potassium.

[0029] Les compositions de l'invention contiennent de 2 % à 20 % en poids et de préférence de 4 à 15 % en poids de sel peroxygéné.

[0030] Au sens de la présente invention, on entend par "solvants hydrosolubles" des solvants solubles à plus de 5 % en poids dans l'eau à 25 °C.

15 [0031] Les solvants hydrosolubles de l'invention sont choisis de préférence parmi les monoalcools aliphatiques linéaires ou ramifiés en C₁₋₆, les polyols aliphatiques linéaires ou ramifiés en C₃₋₂₀, les éthers de polyols dont les mono- ou di-éthers aliphatiques en C₁₋₆ de polyols en C₂₋₉ et les éthers aromatiques en C₆₋₉ de polyols en C₂₋₉.

[0032] Les compositions de l'invention contiennent de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,5 à 8 % en poids, 20 de solvant hydrosoluble.

[0033] Elles contiennent également entre 0,5 et 10 % en poids, de préférence entre 1 % et 8 % en poids, de peroxyde d'hydrogène.

[0034] Les compositions de décoloration aqueuses selon la présente invention peuvent également contenir toutes sortes d'adjuvants de décoloration susceptibles de faciliter la manipulation et l'application, d'améliorer la conservation 25 ou l'efficacité des compositions et d'améliorer les propriétés cosmétiques des cheveux traités.

[0035] Ces adjuvants sont par exemple des agents de contrôle du dégagement d'oxygène tels que le carbonate de magnésium et la magnésie, des agents tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques, amphotères ou zwitterioniques et leurs mélanges, des huiles minérales ou végétales, des cires, des liants, des charges minérales telles que la silice et l'argile, des opacifiants tels que l'oxyde de titane, des colorants, des séquestrants, des parfums et des polymères.

30 [0036] Les compositions de l'invention peuvent contenir en particulier au moins un polymère hydrosoluble épaississant, naturel ou synthétique et/ou au moins un polymère substantif cationique et/ou amphotère.

[0037] Bien entendu, l'homme de métier veillera à choisir ce (ou ces) éventuel(s) composé(s) supplémentaire(s) et sa ou (leur) quantité de manière à ce que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de 35 décoloration conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la (ou les) adjonction(s) envisagée(s).

[0038] Les compositions de l'invention comprennent de préférence au moins un agent tensio-actif.

[0039] Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

40 (i) Tensio-actif(s) anionique(s) :

[0040] A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, 45 alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) éthersulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfoacétates ; les acyl(C₆-C₂₄) sarcosinates et les acyl(C₆-C₂₄) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C₆-C₂₄) polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglyco- 50 side sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes 55 de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl (C₆-C₂₄) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

[0047] Les polymères substantifs cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans les demandes de brevet EP-A-337354 et EP-A-557203 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

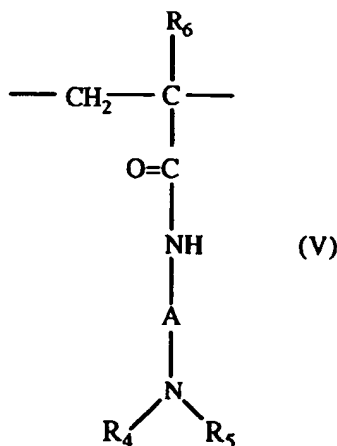
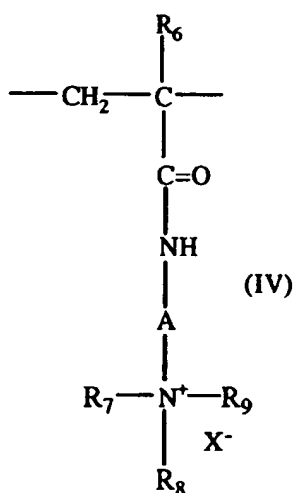
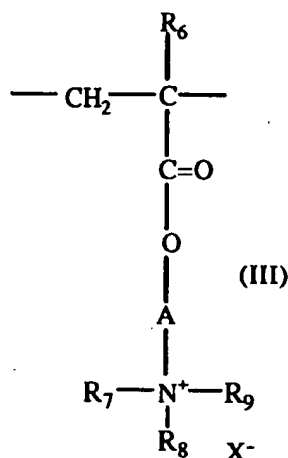
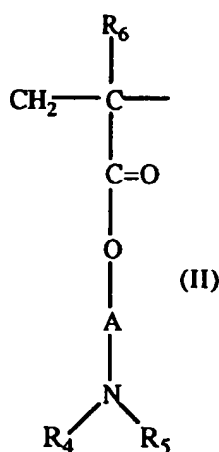
[0048] Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

[0049] Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

[0050] Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

[0051] Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (II), (III), (IV) ou (V) suivantes:



dans lesquelles:

R_6 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

R_7 , R_8 , R_9 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétone acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C_1 - C_4), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate diméthylaminoéthyle quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyltriméthyl-ammonium,
- les copolymères vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non. Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone,
- les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamidopropyl diméthylamine,
- et les copolymères vinylpyrrolidone/méthacrylamide de diméthyl-aminopropyle quaternisés.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropylcelluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyltriméthylammonium, de méthacrylamidopropyltriméthylammonium, de diméthylaldiallammonium.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyltriméthylammonium.

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

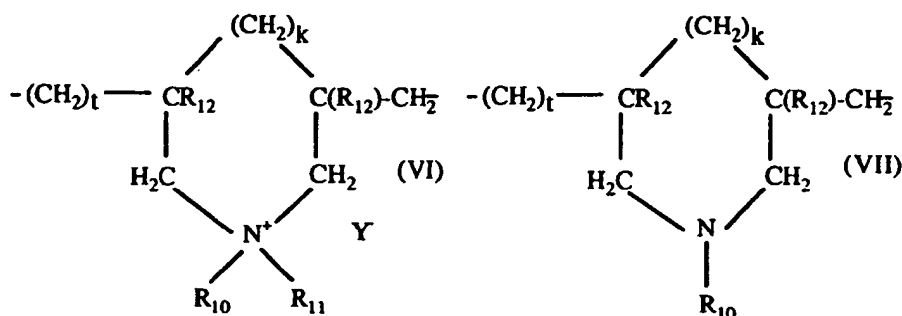
(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau, préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalogénhydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

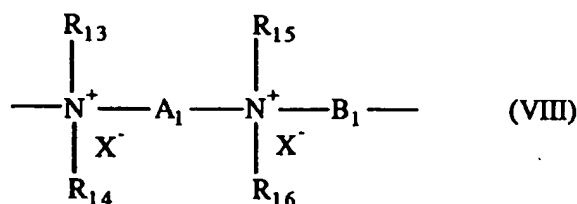
(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire du polyalkylène polyamine à l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyldiallylammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (VI) ou (VII):



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1; R₁₂ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle; R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C₁-C₄), ou R₁₀ et R₁₁ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupements hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle; Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



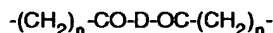
dans laquelle R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester,

acyle, amide ou $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{17}-\text{D}$ ou $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{17}-\text{D}$ où R_{17} est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

A_1 et B_1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X^- désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

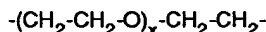
A_1 , R_{13} et R_{15} peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A_1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_1 peut également désigner un groupement



dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule :

$-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



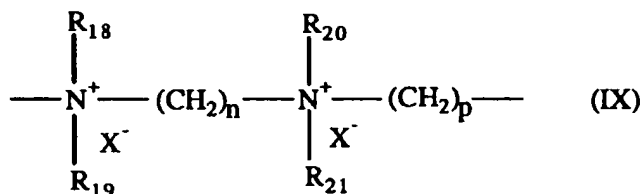
d) un groupement uréylène de formule : $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$;

De préférence, X^- est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (IX) suivante:

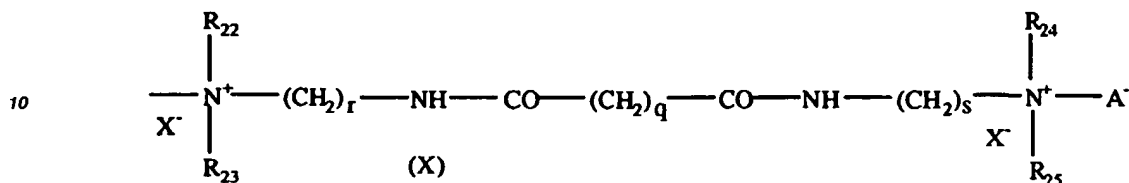


dans laquelle R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de

1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

(11) Les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (X):

5



15

formule dans laquelle :

R₂₂, R₂₃, R₂₄ et R₂₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_pOH, où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6,

20

sous réserve que R₂₂, R₂₃, R₂₄ et R₂₅ ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

X désigne un atome d'halogène,

A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-.

25

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole.

30

(13) Les polyamines comme le produit référencé sous le nom de POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE dans le dictionnaire CTFA.

35

(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyl-oxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homopolymérisation ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de " SALCARE® SC 92 " par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de SALCARE® SC 95 et SALCARE® SC 96 par la Société ALLIED COLLOIDS.

40

45

[0052] D'autres polymères substantifs cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

[0053] Les polymères substantifs amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

50

[0054] K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β-dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

55

[0055] Les polymères filmogènes amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement pré-

féérés sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les méthacrylates et -acrylates de dialkylaminoalkyle, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et -acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium/chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diéthylallylammonium.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou de diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutylacrylamide, le N-tertioctylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butylaminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

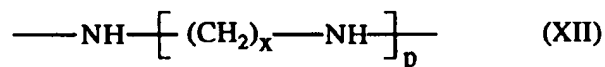
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4^{ème} édition, 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoéthylmethacrylate copolymer.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R_{26} représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

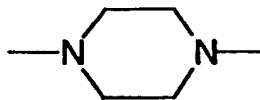
a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



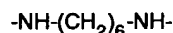
où $x=2$ et $p=2$ ou 3, ou bien $x=3$ et $p=2$,

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XII) ci-dessus, dans lequel $x=2$ et $p=1$ et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical

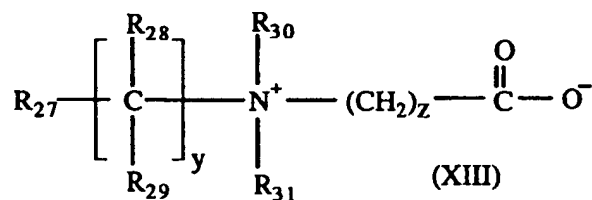


dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanesultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propanesultone ou la butanesultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

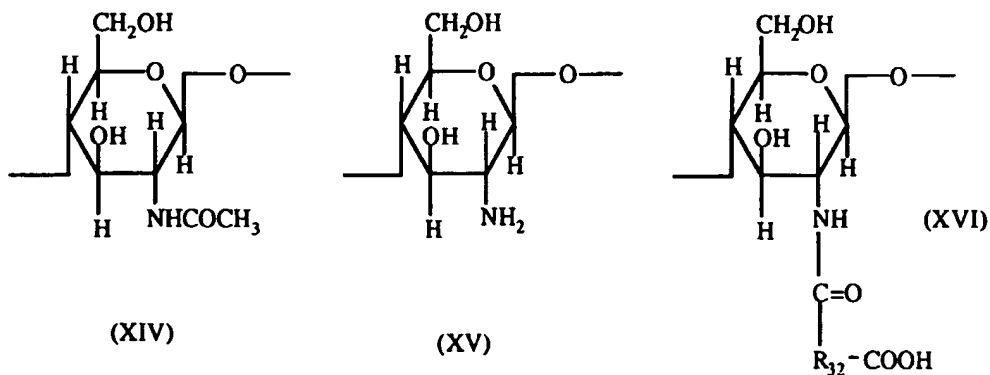


dans laquelle R_{27} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{28} et R_{29} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{30} et R_{31} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{30} et R_{31} ne dépasse pas 10.

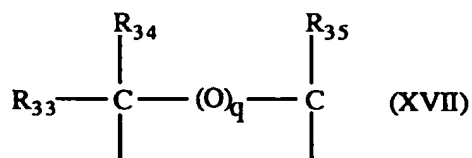
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl- ou diéthylaminoéthyle ou des acrylates ou méthacrylates d'alkyle, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle/diméthylcarboxy-méthyl-ammonioéthyl-méthacrylate de méthyle.

(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIV), (XV), (XVI) suivantes :



le motif XIV étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif XV dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif XVI dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif F, R_{29} représente un radical de formule :



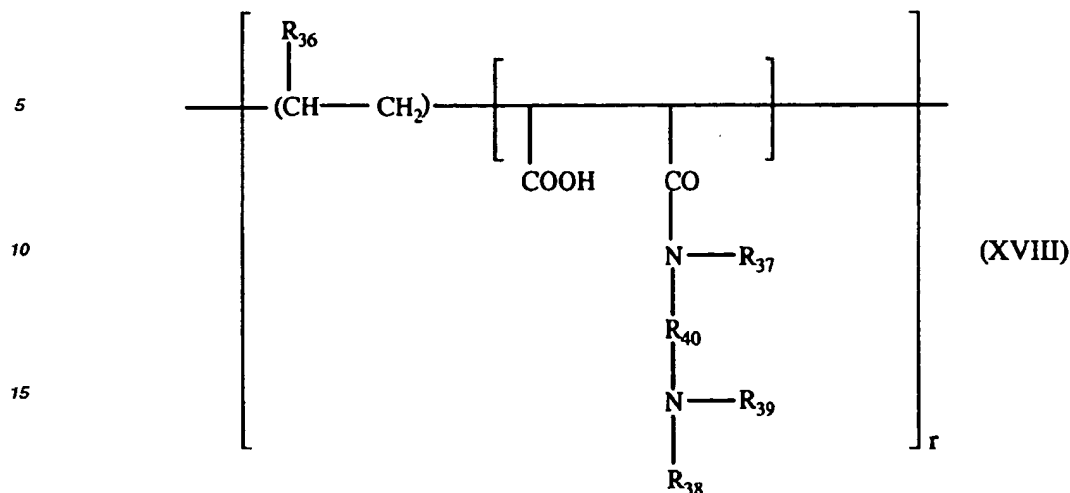
dans laquelle

si $q=0$, R_{33} , R_{34} et R_{35} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_{33} , R_{34} et R_{35} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si $q=1$, R_{33} , R_{34} et R_{35} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutylchitosane.

(7) Les polymères répondant à la formule générale (XVIII) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



dans laquelle R_{36} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{37} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{38} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{39} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule :

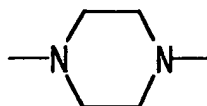
25 $-\text{R}_{40}-\text{N}(\text{R}_{38})_2$, R_{40} représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, et R_{38} ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical

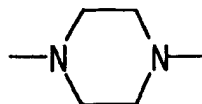


45 et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule :



où D désigne un radical

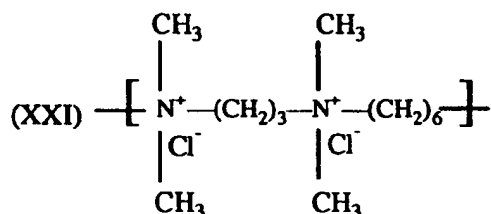


et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) Les copolymères alkyl(C₁-C₅)-vinyléther/anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

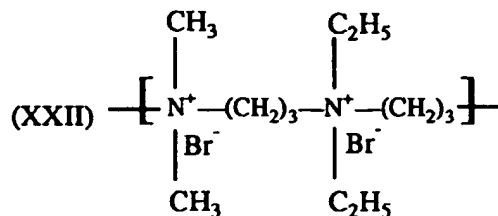
[0056] Parmi les polymères substantifs cationiques ou amphotères utilisables selon l'invention, on préfère notamment :

- l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 DRY par la société MERCK ;
- les copolymères de chlorure de diméthylallylammonium et d'acrylamide vendus sous la dénomination MERQUAT 2200 par la société CALGON;
- les polymères de type poly(ammonium quaternaire) préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (XXI) suivante :



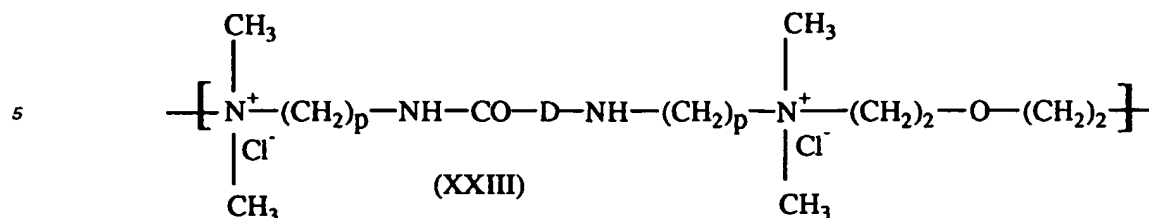
et notamment ceux dont la masse molaire moyenne en poids, déterminée par chromatographie par perméation de gel, est comprise entre 9500 et 9900 ;

- les polymères de type poly(ammonium quaternaire) préparés et décrits dans le brevet français 2 270 846, constitués de motifs récurrents répondant à la formule (XXII) suivante :



et notamment ceux dont la masse molaire moyenne en poids, déterminée par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200 ;

- les polymères de type poly(ammonium quaternaire) décrits dans les brevets US 4 390 689, 4 702 906, 4 719 282 et constitués de motifs récurrents répondant à la formule (XXIII) suivante :



dans laquelle

p est un nombre entier valant entre 1 et 6,

D représente une simple liaison ou un groupe $-(\text{CH}_2)_r\text{CO}-$ où r vaut 4 ou 7,

et notamment ceux dont la masse molaire moyenne en poids est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000;

- les copolymères amphotères suivants :
- le copolymère chlorure de diallyldiméthylammonium/acide acrylique (80/20) commercialisé sous la dénomination MERQUAT 280 DRY par la société CALGON (dénomination CTFA : Polyquaternium-22);
- le copolymère chlorure de diméthylallylammonium/acide acrylique (95/5) vendu sous la dénomination MERQUAT 295 DRY par la société CALGON (dénomination CTFA : Polyquaternium-22);
- le copolymère de chlorure de méthacrylamidopropyltrimonium, d'acide acrylique et d'acrylate de méthyle, commercialisé sous la dénomination MERQUAT 2001 par la société CALGON (dénomination CTFA : Polyquaternium-47) ; et
- le terpolymère acrylamide/chlorure de diméthylallylammonium/acide acrylique commercialisé sous la dénomination MERQUAT PLUS 3330 DRY par la société CALGON (dénomination CTFA : Polyquaternium-39) .

[0057] Dans la liste des polymères substantifs ci-dessus, on préfère tout particulièrement les copolymères amphotères Polyquaternium-22, Polyquaternium-39 et Polyquaternium-47 (dénominations CTFA).

[0058] Les quantités de polymères substantifs cationiques ou amphotères dans les compositions selon la présente invention sont généralement comprises entre 0,03 et 30 % en poids rapporté au poids total de la composition.

[0059] Les polymères épaississants hydrosolubles utilisables selon la présente invention englobent tous les polymères hydrosolubles synthétiques ou d'origine naturelle utilisés classiquement dans le domaine cosmétique.

[0060] On peut citer comme exemples de polymères épaississants synthétiques la polyvinylpyrrolidone, l'acide polyacrylique, le polyacrylamide, l'acide polyacrylamidométhylpropanesulfonique ou des copolymères de ceux-ci, ces polymères étant réticulés ou non réticulés.

[0061] Les polymères épaississants d'origine naturelle utilisables selon la présente invention sont des polymères comportant au moins un motif de sucre, à savoir

- (a) les gommes de guar non-ioniques ;
- (b) les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de sclérogucane et de xanthane ;
- (c) les gommes issues d'exsudats végétaux telles que la gomme arabique, la gomme ghatti, la gomme karaya ou la gomme adragante ;
- (d) les gommes extraites d'algues telles que les carraghénanes ou l'agar,
- (e) les gommes issues d'extraits végétaux tels que la gomme de caroube ou les pectines extraites de pulpes de fruits ;
- (e) les alginates ;
- (f) les amidons ; et
- (g) les hydroxyalkylcelluloses et carboxyalkylcelluloses ;

[0062] On entend par le terme "motif de sucre" dans la présente invention une portion monosaccharidique ou une portion oligo- ou polysaccharidique constituée d'un même type de motifs saccharidiques (oligo- ou polyholosides) ou de plusieurs types de motifs saccharidiques différents (oligo- ou polyhétérosides).

[0063] Les unités saccharidiques de tous ces polymères peuvent porter un ou plusieurs substituants, par exemple des groupements alkyle, hydroxyalkyle, alcoxy, acyloxy ou carboxyle, les radicaux alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0064] Les gommes de guar non ioniques peuvent être modifiées ou non modifiées. Les gommes de guar non modifiées sont par exemple des produits vendus sous la dénomination VIDO GUM GH 175 par la société UNIPLECTINE et sous la dénomination JAGUAR C par la société MAYHALL.

[0065] Selon la présente invention, on peut aussi utiliser des gommes de guar non ioniques modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C_{1-4} , par exemple hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

[0066] Ces gommes de guar modifiées sont bien connues dans la technique et peuvent être préparées par réaction de la gomme de guar avec les oxydes d'alkylène appropriés. Le taux d'hydroxyalkylation (rapport du nombre de molécules d'oxyde d'alkylène fixées au nombre initial de groupes hydroxyle libres) est de préférence compris entre 0,4 et 1,2.

[0067] De telles gommes de guar non ioniques modifiées sont par exemple vendues sous les dénominations JAGUAR HP8, JAGUAR HP60, JAGUAR HP120, JAGUAR DC293 et JAGUAR HP105 par la société RHONE POULENC (MAYHALL) ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

[0068] Les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglycane ou de xanthane, les gommes issues d'exsudats végétaux telles que la gomme arabique, la gomme ghatti, la gomme karaya, la gomme adragante, les extraits d'algues tels que les carraghénanes ou l'agar, les extraits végétaux tels que la gomme de caroube ou les pectines, les alginates, les amidons, les hydroxyalkylcelluloses et carboxyalkylcelluloses sont bien connus de l'homme de métier et sont décrits notamment dans "Handbook of Water Soluble Gums and Resins" de Robert L. Davidson, édité chez Mc Graw Hill Book Company(1980).

[0069] Parmi ces gommes, les scléroglycans sont représentés par les produits vendus par la société SANOFI BIO INDUSTRIES sous la dénomination ACTIGUM CS, et en particulier sous la dénomination ACTIGUM CS 11, et par la société ALBAN MULLER INTERNATIONAL sous la dénomination AMIGEL.

[0070] On peut également utiliser d'autres scléroglycans, par exemple un scléroglycane traité au glyoxal décrit dans la demande de brevet FR-A-2 633 940.

[0071] Les gommes de xanthane utilisables en tant qu'épaississants dans les compositions de la présente invention sont par exemple représentées par les produits vendus sous les dénominations KELTROL, KELTROL T, KELTROL TF, KELTROL BT, KELTROL RD et KELTROL CG par la société NUTRASWEET KELCO, ou sous les dénominations RHODICARE S ou RHODICARE H par la société RHODIA CHIMIE.

[0072] Les hydroxyalkylcelluloses sont généralement des hydroxy(alkyl en C_{1-4})-celluloses et plus particulièrement des hydroxyéthylcelluloses. Elles sont disponibles par exemple sous les dénominations CELLOSIZO QP3L, CELLOSIZO QP4400H, CELLOSIZO QP30000H, CELLOSIZO HEC30000A ou CELLOSIZO POLYMER PCG10 par la société AMERCHOL, sous les dénominations NATROSOL 250HHR, NATROSOL 250MR, NATROSOL 250M, NATROSOL 250HHXR, NATROSOL 250HHX, NATROSOL 250HR, NATROSOL HX par la société HERCULES ou encore sous la dénomination TYLOSE H1000 par la société HOECHST.

[0073] Les hydroxyalkylcelluloses peuvent également être des hydroxypropylcelluloses vendues sous les dénominations KLUCEL EF, KLUCEL H, KLUCEL LHF, KLUCEL MF, KLUCEL G par la société AQUALON.

[0074] Parmi les carboxyalkylcelluloses, on utilise de préférence la carboxyméthylcellulose qui est commercialisée par exemple sous les dénominations BLANOSE 7M8/SF, BLANOSE RAFFINÉE 7M, BLANOSE 7LF, BLANOSE 7MF, BLANOSE 9M31F, BLANOSE 12M31XP, BLANOSE 12M31P, BLANOSE 9M31XF, BLANOSE 7H, BLANOSE 7M31, BLANOSE 7H3SXF par la société AQUALON, ou sous les dénominations AQUASORB A500 et AMBERGUM 1221 par la société HERCULES, sous les dénominations CELLOGEN HP810A et CELLOGEN HP6HS9 par la société MONTELLO, ou encore sous la dénomination PRIMELLOSE par la société AVEBE.

[0075] Les polymères épaississants hydrosolubles particulièrement préférés utilisables en tant qu'agents épaississants classiques dans la composition décolorante anhydre de la présente invention sont les gommes de guar, les dérivés de gomme de guar ou les hydroxyalkylcelluloses.

[0076] Le ou les épaississant(s) hydrosoluble(s) décrit(s) ci-dessus sont utilisés généralement à raison de 0,03 à 30 % en poids, de préférence à raison de 0,3 à 15 % en poids, par rapport à la composition anhydre.

[0077] La présente invention a également pour objet un procédé de décoloration des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains.

[0078] Ce procédé comprend les étapes consistant

- à préparer la composition prête à l'emploi décrite ci-dessus,
- à appliquer ladite composition sur la zone des fibres kératiniques à décolorer,
- à laisser reposer pendant un temps suffisant pour obtenir la décoloration recherchée, temps généralement compris entre 10 minutes et une heure, de préférence entre 10 et 45 minutes, et
- à éliminer le mélange de décoloration par rinçage à l'eau, suivi d'un lavage avec un shampoing, puis d'un séchage.

[0079] Un autre objet de l'invention est un dispositif d'emballage en plusieurs parties, également appelé "kit" d'emballage, comprenant au moins trois compartiments dont le premier contient un sel peroxygéné tel que défini ci-dessus,

le second contient un solvant hydrosoluble tel que défini ci-dessus et l'agent alcalin et le troisième contient une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène, le ou les polymère(s) amphiphile(s) non ionique(s) et/ ou anionique(s) comportant au moins une chaîne grasse étant introduit(s) dans un ou plusieurs de ces compartiments.

[0080] L'exemple, donné ci-après à titre purement illustratif et non limitatif, permet de mieux comprendre l'invention.

Exemple 1

[0081]

| Composition A | |
|---|-----------|
| alcool décylque éthoxylé avec 3 moles d'OE | 30 g |
| alcool décylque éthoxylé avec 5 moles d'OE | 26 g |
| acide oléique | 10 g |
| alcool oléique | 3 g |
| propylèneglycol | 9 g |
| alcool oléocétylique éthoxylé par 30 moles d'OE | 4,5 g |
| monobutyléther d'éthylèneglycol | 3 g |
| ammoniaque à 20,5 % en NH ₃ | 9 g |
| eau | qsp 100 g |
| Composition B | |
| persulfate de sodium | 26 g |
| persulfate de potassium | 40 g |
| métasilicate de sodium | 14 g |
| chlorure d'ammonium | 5 g |
| EDTA | 1 g |
| laurylsulfate de sodium | 2 g |
| cétylhydroxyéthylcellulose | 2 g |
| silice | qsp 100 g |

[0082] On mélange 60 g de la composition A, 20 g de la composition B et 100 g de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 6 % en poids.

[0083] La viscosité du mélange varie très peu dans le temps et le mélange possède un bon pouvoir décolorant.

Exemple 2

[0084] On a préparé la composition de décoloration suivante (quantités en % en poids) :

| | |
|------------------------------|-----------|
| Acide laureth-5 carboxylique | 4 |
| Ethanolamine | 0,6 |
| Deceth-3 | 4 |
| Deceth-5 | 1,5 |
| PPG Myristyl éther | 2 |
| Oleth-10 | 1,5 |
| Alcool oléique | 1,5 |
| Ethanol | 5 |
| Méthoxyisopropanol | 6,5 |
| Polyglyceryl-4 oleyl éther | 2 |
| Merquat 100 | 1,5 |
| Serad FX 1100 | 1 |
| Peroxyde d'hydrogène | 3 |
| Séquestrant | 0,2 |
| Parfum | 1 |
| Eau | q.s.p 100 |

[0085] Cette composition destinée à être appliquée immédiatement sur cheveux à décolorer a été appliquée pendant 45 minutes sous casque.

[0086] Après rinçage et séchage, on a obtenu une décoloration homogène.

5

Revendications

1. Composition aqueuse prête à l'emploi pour la décoloration de fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines, comprenant dans un milieu approprié pour la décoloration, au moins un agent alcalin, au moins un sel peroxygéné, du peroxyde d'hydrogène et au moins un solvant hydrosoluble, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère amphiphile non ionique et/ou anionique comportant au moins une chaîne grasse.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit polymère amphiphile non ionique comportant au moins une chaîne grasse est choisi parmi
 - les celluloses ou hydroxyalkylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse de type alkyle, arylalkyle ou alkylaryle contenant un groupe alkyle en C₈₋₂₂, ou par des groupes alkyl-phénol polyalcoylés ;
 - les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse en C₈₋₂₂ ;
 - les polyuréthannes comportant au moins une chaîne grasse de type alkyle ou alcényle en C₈₋₃₀ ;
 - les copolymères de vinylpyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse,
 - les copolymères de (méth)acrylates d'alkyle en C₁₋₆ et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse,
 - les copolymères de (méth)acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile non ionique est une hydroxyéthylcellulose modifiée par des groupements comportant au moins un radical alkyle en C₈₋₂₂ ou un polyuréthane comportant au moins une chaîne alkyle en C₁₀₋₂₀.
4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique comportant au moins une chaîne grasse est un copolymère comprenant
 - des motifs hydrophiles dérivés d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une fonction d'acide carboxylique, et
 - des motifs hydrophobes dérivés d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les monomères à insaturation éthylénique portant une fonction d'acide carboxylique sont choisis parmi l'acide éthacrylique, l'acide méthacrylique et l'acide acrylique, de préférence parmi l'acide méthacrylique, l'acide acrylique et des mélanges de ceux-ci.
6. Composition selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisée par le fait que le ou les monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe sont choisis parmi les éthacrylates, méthacrylates et/ou acrylates d'alkyle en C₁₀₋₃₀, de préférence en C₁₂₋₂₂.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée par le fait que le ou les monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe sont choisis parmi les éthers allyliques d'alcools gras correspondant à la formule



dans laquelle

R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
B représente un groupe éthylèneoxy,

n est un nombre entier valant entre 0 et 100,

R représente un groupe hydrocarboné choisi parmi les restes alkyle, arylalkyle, aryle, alkylaryle ou cycloalkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, de préférence de 10 à 24 atomes de carbone.

- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique comportant au moins une chaîne grasse comprend en outre des motifs dérivés d'un monomère réticulant contenant deux doubles liaisons éthyléniques non conjuguées.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que ledit monomère réticulant est choisi parmi le
10 phtalate de diallyle, le (méth)acrylate d'allyle, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, le méthylène-bis-acrylamide, le polyallylsucrose ou le polyallylpentaérythritol.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique comportant au moins une chaîne grasse est un copolymère réticulé d'acide acrylique et d'acrylate d'alk-
15 yle en C₁₀₋₃₀.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles non ioniques et/ou anioniques comportant au moins une chaîne grasse sont présents à raison de
20 0,01 à 10% en poids, de préférence à raison de 0,1 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition aqueuse.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le solvant hy-
25 droluble est choisi parmi les monoalcools aliphatiques linéaires ou ramifiés en C₁₋₆, les polyols aliphatiques linéaires ou ramifiés en C₃₋₂₀, les éthers de polyols dont les mono- ou di-éthers aliphatiques en C₁₋₆ de polyols en C₂₋₉ et les éthers aromatiques en C₆₋₉ de polyols en C₂₋₉.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de
30 0,1 à 10 % en poids de solvant hydrosoluble, et de préférence de 0,5 à 8 % en poids de solvant hydrosoluble, par rapport au poids total de la composition aqueuse.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent alcalin est choisi parmi l'ammoniaque et les amines organiques telles que la mono-, di- ou triéthanolamine, le 2-amino-
35 2-méthyl-1-propanol, le diaminopropane, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le sel peroxygéné est choisi parmi les persulfates, percarbonates et perborates d'ammonium et de métaux alcalins, en particulier
40 parmi les persulfates de sodium et de potassium.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de
45 2 à 20 % en poids, et de préférence de 4 à 15 % en poids, de sel peroxygéné.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de
50 0,5 % à 10 % en poids, et de préférence de 1 à 8 % en poids, de peroxyde d'hydrogène.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des adjuvants de décoloration choisis parmi les agents de contrôle du dégagement d'oxygène, les agents tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques, amphotères ou zwitterioniques et leurs mélanges, les huiles minérales et végétales, les cires, les liants, les charges minérales, les opacifiants, les colorants, les séquestrants,
55 les parfums et les polymères.
19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère épaississant hydrosoluble naturel et/ou synthétique.
20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,03 à 30 % en poids, de préfé-
60 rence de 0,3 à 15 % en poids d'au moins un polymère épaississant hydrosoluble.
21. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère substantif

cationique et/ou amphotère.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,03 à 30 % en poids d'au moins un polymère substantif cationique et/ou amphotère.

23. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,01 à 40 % en poids et de préférence de 0,1 à 30 % en poids d'au moins un agent tensioactif.

24. Procédé de décoloration de fibres kératiniques, en particulier de cheveux humains, comprenant les étapes consistant

- à préparer, immédiatement avant l'emploi, une composition décolorante aqueuse définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 23,
- à appliquer ladite composition sur la zone des fibres kératiniques à décolorer,
- à laisser reposer pendant un temps suffisant pour obtenir la décoloration recherchée, et
- à éliminer le mélange décolorant par rinçage à l'eau suivi d'un lavage avec un shampooing, puis d'un séchage.

25. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit", pour la décoloration des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il comporte au moins trois compartiments dont le premier contient un sel peroxygéné tel que défini dans la revendication 15, le second contient un solvant hydrosoluble tel que défini dans la revendication 12 et un agent alcalin tel que défini dans la revendication 14 et le troisième contient une composition aqueuse de peroxyde d'hydrogène, le ou les polymère(s) amphiphile(s) non ionique(s) et / ou anionique(s) comportant au moins une chaîne grasse étant introduit(s) dans un ou plusieurs de ces compartiments.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 00 40 0149

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|---|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7) |
| A | EP 0 882 444 A (WELLA AG) 9 décembre 1998 (1998-12-09) * abrégé * * colonne 4, ligne 10 - colonne 5, ligne 22 * * colonne 6, ligne 34 - colonne 8, ligne 14 * | 1,4-11, 17-19,24 | A61K7/135 |
| A | WO 97 07776 A (L'OREAL S.A. ET AL.) 6 mars 1997 (1997-03-06) * page 11, ligne 12 - ligne 27 * * tableau 1 * | 1,21 | |
| A | EP 0 827 738 A (L'OREAL) 11 mars 1998 (1998-03-11) * page 2, ligne 56 - page 4, ligne 39 * * revendications 27,28 * | 1 | |
| X | | 25 | |
| A,D | US 3 940 351 A (SCHLATZER) 24 février 1976 (1976-02-24) | | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) |
| | | | A61K |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche BERLIN | | Date d'achèvement de la recherche 11 avril 2000 | Examineur Alvarez Alvarez, C |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 0149

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11-04-2000

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|----|---|------------------------|
| EP 882444 | A | 09-12-1998 | DE | 19723538 C | 17-09-1998 |
| | | | JP | 11012140 A | 19-01-1999 |
| ----- | | | | | |
| WO 9707776 | A | 06-03-1997 | US | 5866107 A | 02-02-1999 |
| | | | BR | 9606613 A | 28-10-1997 |
| | | | CA | 2202535 A | 06-03-1997 |
| | | | CN | 1166134 A | 26-11-1997 |
| | | | EP | 0789552 A | 20-08-1997 |
| | | | HU | 9800847 A | 28-04-1999 |
| | | | JP | 10508319 T | 18-08-1998 |
| | | | PL | 319979 A | 01-09-1997 |
| | | | US | 5783175 A | 21-07-1998 |
| ----- | | | | | |
| EP 827738 | A | 11-03-1998 | FR | 2753094 A | 13-03-1998 |
| | | | AT | 186206 T | 15-11-1999 |
| | | | AU | 688245 A | 05-03-1998 |
| | | | BR | 9702834 A | 29-12-1998 |
| | | | CA | 2214022 A | 06-03-1998 |
| | | | CN | 1181926 A | 20-05-1998 |
| | | | DE | 69700736 D | 09-12-1999 |
| | | | DE | 69700736 T | 02-03-2000 |
| | | | HU | 9701481 A | 28-08-1998 |
| | | | JP | 2991683 B | 20-12-1999 |
| | | | JP | 10101539 A | 21-04-1998 |
| | | | PL | 321948 A | 16-03-1998 |
| | | | US | 5989295 A | 23-11-1999 |
| ----- | | | | | |
| US 3940351 | A | 24-02-1976 | US | 3915921 A | 28-10-1975 |
| | | | AT | 342007 B | 10-03-1978 |
| | | | AT | 509275 A | 15-07-1977 |
| | | | AU | 8022775 A | 21-10-1976 |
| | | | BE | 830668 A | 16-10-1975 |
| | | | BR | 7504140 A | 29-06-1976 |
| | | | CA | 1037643 A | 29-08-1978 |
| | | | CH | 606154 A | 15-11-1978 |
| | | | DE | 2528202 A | 22-01-1976 |
| | | | DK | 298375 A | 03-01-1976 |
| | | | ES | 437098 A | 16-01-1977 |
| | | | FR | 2277109 A | 30-01-1976 |
| | | | GB | 1514494 A | 14-06-1978 |
| | | | IT | 1036409 B | 30-10-1979 |
| | | | JP | 1291111 C | 29-11-1985 |
| | | | JP | 51006190 A | 19-01-1976 |
| | | | JP | 60012361 B | 01-04-1985 |
| | | | NL | 7506067 A,B, | 06-01-1976 |
| | | | NO | 752185 A | 05-01-1976 |

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

